

Family list2 family member for: **JP4235283**

Derived from 1 application

1 APPARATUS AND METHOD FOR FORMING COATING FILM**Inventor:** HAYASHI SHIGENORI; YAMAZAKI

SHUNPEI

EC:

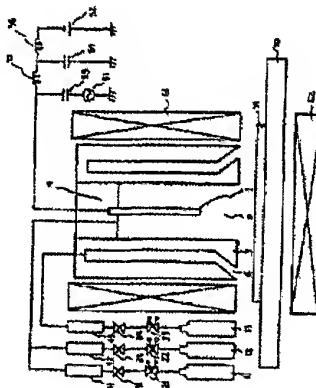
Publication info: JP2840700B2 B2 - 1998-12-24**JP4235283 A** - 1992-08-24**Applicant:** SEMICONDUCTOR ENERGY LAB**IPC:** C23C16/22; C23C16/27; C23C16/30 (+11)Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

APPARATUS AND METHOD FOR FORMING COATING FILM

Patent number: JP4235283
Publication date: 1992-08-24
Inventor: HAYASHI SHIGENORI; YAMAZAKI SHUNPEI
Applicant: SEMICONDUCTOR ENERGY LAB
Classification:
- international: C23C16/22; C23C16/27; C23C16/30; C23C16/50; C23C28/04;
C23C16/22; C23C16/26; C23C16/30; C23C16/50; C23C28/04; (IPC1-7);
C23C16/22; C23C16/30; C23C16/50; C23C28/04
- european:
Application number: JP19900418694 19901231
Priority number(s): JP19900418694 19901231

[Report a data error here](#)**Abstract of JP4235283**

PURPOSE: To simply execute development of coating film under the atmospheric pressure by shutting out arc discharging space from the air with purge gas at the time of forming the thin film with decomposed product on the substrate by decomposing raw material gas with the arc discharge. CONSTITUTION: Above the substrate 71 of polycarbonate, etc., a stainless steel-made electrode/purge gas nozzle 3 is coaxially set to outer periphery of a Ta-made center conductor 1. The purge gas nozzle 3 is a coaxial, cylindrical double structure and mixed gas of raw material gas 11 of methane gas, etc., and He 12, etc., is discharged into the nozzle 3 and the arc discharge is executed between the center conductor 1 and the nozzle 3 with a high frequency power source 51. At the same time, by discharging the purge gas 13 of N₂, Ar, etc., from a purge gas injecting hole 6 in the nozzle, the arc discharging space 5 is shut out from the air, and radical by arc-discharging with magnetic flux in a solenoid magnet 61 at outer periphery of the nozzle 3 and a permanent magnet 62 below the substrate 71, directs to the substrate 71 direction end hard carbon film with decomposition of the methane gas is easily and efficiently formed on the substrate 71 under the atmosphere.



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-235283

(13)公開日 平成4年(1992)8月24日

(51)Int.Cl. ¹	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 23 C	16/50	7325-4K		
	16/22	7325-4K		
	16/30	7325-4K		
	28/04	7217-4K		

審査請求 未請求 請求項の数21(全 8 頁)

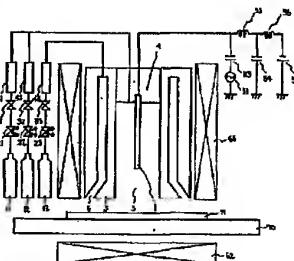
(21)出願番号 特願平2-418694	(71)出願人 000153878 株式会社半導体エネルギー研究所 神奈川県厚木市長谷398番地
(22)出願日 平成2年(1990)12月31日	(72)発明者 林 義則 神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半導体エネルギー研究所内
	(72)発明者 山崎 翼平 神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半導体エネルギー研究所内

(54)【発明の名義】被膜形成装置及び被膜形成方法

(57)【要約】

【目的】大気圧において被膜を形成する装置とその方法を提供するものである。

【構成】アーケ放電空間において発生したラジカルが基板表面に達するまでの間、外気の影響を受けないようにアーケ放電空間を包むようにバージガスで遮蔽を施したものである。また、磁場とバイアス電圧をプラズマに作用させることにより、該ラジカルが基板表面に到達し易くなり、到達したラジカルにより基板表面において被膜形成反応を促進させたものである。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 被膜の形成されるべき基体に対して開口を有するアーケ放電空間と該アーケ放電空間を包むよう配設したバージガスノズルを有する被膜形成装置であって、前記バージガスノズルから吹き出したバージガスが実質的に前記アーケ放電空間を大気界面より遮断することを特徴とする被膜形成装置。

【請求項2】 請求項1において、前記基体が平面もしくは凸面もしくは凹面であることを特徴とする請求項1記載の被膜形成装置。

【請求項3】 請求項1において、前記形成される被膜はダイヤモンド、ダイヤモンドライカーボン(DLC)、BN、BC_x、BP、SiN_x、SiC、SiO_x、Al_xO_y、TaN、TaC、TaO、TiN、TiC、TiO、ZrN、ZrC、ZrO_x、HfC、HfN、VC、NbC、WCより選ばれた1種類の單一層もしくは2種類以上の複数層を積層した構成であることを特徴とする被膜形成装置。

【請求項4】 被膜の形成されるべき基体に対して開口を有するアーケ放電空間と該アーケ放電空間を包むよう配設したバージガスノズルを有する被膜形成装置であって、前記アーケ放電部に配設されたアーケ放電電極に対して、アーケ放電部の維持に必要な電磁エネルギー以外の第二の電界を前記基体との間に印加することを特徴とする被膜形成装置。

【請求項5】 請求項4において、前記基体が平面もしくは凸面もしくは凹面であることを特徴とする請求項4記載の被膜形成装置。

【請求項6】 請求項4において、前記形成される被膜はダイヤモンド、ダイヤモンドライカーボン(DLC)、BN、BC_x、BP、SiN_x、SiC、SiO_x、Al_xO_y、TaN、TaC、TaO、TiN、TiC、TiO、ZrN、ZrC、ZrO_x、HfC、HfN、VC、NbC、WCより選ばれた1種類の單一層もしくは2種類以上の複数層を積層した構成であること特徴とする請求項4記載の被膜形成装置。

【請求項7】 被膜の形成されるべき基体に対して開口を有するアーケ放電空間と該アーケ放電空間を包むよう配設したバージガスノズルを有する被膜形成装置であって、前記アーケ放電部と基板間の距離を一定に保つ様な制御機構を有することを特徴とする被膜形成装置。

【請求項8】 請求項7において、前記基体が平面もしくは凸面もしくは凹面であることを特徴とする請求項7記載の被膜形成装置。

【請求項9】 請求項7において、前記形成される被膜はダイヤモンド、ダイヤモンドライカーボン(DLC)、BN、BC_x、BP、SiN_x、SiC、SiO_x、Al_xO_y、TaN、TaC、TaO、TiN、TiC、TiO、ZrN、ZrC、ZrO_x、HfC、HfN、VC、NbC、WCより選ばれた1種類の單一層

もしくは2種類以上の複数層を積層した構成であること特徴とする請求項7記載の被膜形成装置。

【請求項10】 被膜の形成されるべき基体に対して開口を有するアーケ放電空間と該アーケ放電空間を包むよう配設したバージガスノズルを有する被膜形成装置を使用して、前記アーケ放電空間に堆積される被膜の原料ガスをヘリウムとともに大気界面圧の圧力とほぼ等しい圧力を導入し、前記原料ガスをアーケ放電の電極エネルギー、もしくは該アーケ放電の電磁エネルギーにより生成されたヘリウムの励起エネルギーにより活性化せしめ、前記バージガスノズルから吹き出したバージガスが実質的に前記アーケ放電空間を大気界面より遮断した状態で前記基体表面に被膜を形成するすることを特徴とする被膜形成方法。

【請求項11】 請求項10において、前記基体が平面もしくは凸面もしくは凹面であることを特徴とする請求項10記載の被膜形成方法。

【請求項12】 請求項10において、前記形成される被膜は、ダイヤモンド、ダイヤモンドライカーボン(DLC)、BN、BC_x、BP、SiN_x、SiC、SiO_x、Al_xO_y、TaN、TaC、TaO、TiN、TiC、TiO、ZrN、ZrC、ZrO_x、HfC、HfN、VC、NbC、WCより選ばれた1種類の單一層もしくは2種類以上の複数層を積層した構成であることを特徴とする請求項10記載の被膜形成方法。

【請求項13】 被膜の形成されるべき基体に対して開口を有するアーケ放電空間と該アーケ放電空間を包むよう配設したバージガスノズルを有する被膜形成装置を使用して、前記アーケ放電空間に配置されたアーケ放電電極に対して、アーケ放電の維持に必要な電磁エネルギー以外の第二の電界を前記基体との間に印加することを特徴とする被膜形成方法。

【請求項14】 請求項13において、前記基体が平面もしくは凸面もしくは凹面であることを特徴とする請求項13記載の被膜形成方法。

【請求項15】 請求項13において、前記形成される被膜は、ダイヤモンド、ダイヤモンドライカーボン(DLC)、BN、BC_x、BP、SiN_x、SiC、SiO_x、Al_xO_y、TaN、TaC、TaO、TiN、TiC、TiO、ZrN、ZrC、ZrO_x、HfC、HfN、VC、NbC、WCより選ばれた1種類の單一層もしくは2種類以上の複数層を積層した構成であることを特徴とする請求項13記載の被膜形成方法。

【請求項16】 被膜の形成されるべき基体に対して開口を有するアーケ放電空間と該アーケ放電空間を包むよう配設したバージガスノズルを有する被膜形成装置を使用して、アーケ放電部と前記基板との距離を一定に保持しつ被膜を形成することを特徴とする被膜形成方法。

【請求項17】 請求項16において、前記基体が平面もしくは凸面もしくは凹面であることを特徴とする請求

項16記載の被膜形成方法。

【請求項18】 酸素第1.6において、前記形成される被膜は、ダイヤモンド、ダイヤモンドライカーボン(DLC), BN, BC_x, BP, SiN, SiC, SiO_x, Al_xO_y, TaN, TaC, TaO, TiN, TiC, TiO, ZrN, ZrC, ZrO_x, HfC, HfN, VC, NbC, WCより選ばれた1種類の單一層もしくは2種類以上の被膜層を複層した構成であることを特徴とする請求項16記載の被膜形成方法。

【請求項19】 被膜が形成されるべき基材に対して開口を有するアーケ放電空間と該アーケ放電空間を包むように配置したバージガスノズルを使用する被膜形成方法において、該アーケ放電空間の外周もしくは基材裏面もしくはその両方に磁石等の磁鐵を発生させる構造を配置し、該磁場発生構造により任意の磁場を発生させ、該磁場によりラズマを空間的に変形させることを特徴とする被膜形成方法。

【請求項20】 請求項19において、前記基材が平面もしくは凸面もしくは凹面であることを特徴とする請求項19記載の被膜形成方法。

【請求項21】 請求項1.9において、前記形成される被膜は、ダイヤモンド、ダイヤモンドライカーボン(DLC), BN, BC_x, BP, SiN, SiC, SiO_x, Al_xO_y, TaN, TaC, TaO, TiN, TiC, TiO, ZrN, ZrC, ZrO_x, HfC, HfN, VC, NbC, WCより選ばれた1種類の單一層もしくは2種類以上の複数層を複層した構成であることを特徴とする請求項19記載の被膜形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は大気圧に於て被膜を形成することのできる被膜形成方法と装置に関するものである。これにより、真空ポンプ等の排気装置を必要としない低成本の被膜形成装置を提供することができる。被膜は硬質炭素、塗化炭素、酰化炭素等の高硬度被膜を成膜することができ、これらの被膜は金属、プラスチック、ガラス、有機感光体等の表面更変化、表面改質、反射防止等に応用することができ、その応用範囲は多岐にわたる。本発明はこれらの被膜を安価に、大量に生産する方法と装置を提供するものである。

【0002】

【従来の技術】 現在、硬質炭素、塗化炭素、酰化炭素等の新機能材料被膜はラズマCVD(化学気相合成法)を利用して作成される場合が多く、これららの方法の殆どは誠圧状態を利用す。誠圧状態を用いることの主な利点としては①大気中に含まれる酸素等の不純物の影響が取り除かれる(ラズマの場合)、安定な放電が広い領域で得られ易い(即ち自由行程が長いため膜厚均一性やステップガバレッジを向上させ易い等があげられる。しかし、誠圧状態を得るには高価な真空装置と真空

室に耐える充分な強度を有した真空容器が必要である。

【0003】 一般に不純物の混入を極端に減らす半導体分野では性能を達成する必要があり、また付着性の高い気品の価格に高額な設備費を軽減させやすい事情もあるため、これらは被膜以前述の如く誠圧ラズマCVD法により作成されていた。一方、車載用ボディー等の樹脂、金属、プラスチック、ガラス、有機感光体等の表面更変化、表面改質、反射防止等の目的に被膜を形成する場合には、さほどの高精度は要求されず、むしろ高価な装置を使用することによるコスト高の問題となる。即ち、性能とコストを最適化する必要がある。

【0004】 一方、真空排気装置を必要としないラズマ処理は一部知られており、エッティング等を使用したものには特許平2-286833がある。これは、逆流状態にあるヘリウムを主成分とするガスがほぼ大気圧に等しい圧力で充満された空間に水流の風景を形成し、前記ガスと前記ガス中に添加されたハロゲン系エッティングガスを電離して励起子を生成し、エッティング等を実現するのである。また、ヘリウムを主成分とするガスの放電を導線等に応用しようとするものが知られている。(第37回応用物理学研究会講演会講演会講演予稿集第2分冊28p-ZH-10)しかしながらこの研究は反応空間にヘリウムを主成分とするガスで置換する必要があるため、反応空間を一度真空に排氣する手續を経ねばならない。

【0005】 前述のように従来の誠圧成膜法はプラスチック、ガラス、有機感光体等の表面更変化ののみだけの処理または被膜形成等の目的には高価であり、より安価な方法が求められていた。そこで、安価な成膜方法として大気圧での放電を利用した成膜方法が考えられている。この方法を用いれば以下のようない点がある。①真空排気の必要が無いため、高価な排気装置を必要としない。②空気真空排気による時間を省くことができるため、タクトタイムを短縮することができる。③高い圧力での成膜のため被膜時間が短く反応速度が速いため、成膜時間を短くすることができる。これらは何れも成膜装置を安価にし、タクトタイムを短縮できる結果であり、よって、成膜コストを下げることへの寄与が大きい。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 ところが大気圧での成膜では以下のようない3つの問題が存在する。

【0007】 第1の問題は大気成分の混入である。これは、放電空間に充満したイオン、ラジカル等が基材表面まで輸送されるまでの間に大気中の不純物、特に酸素と化合して、被膜に影響を及ぼす問題である。また、被膜の形成されつつある表面は活性であり、該表面に付着した酸素等の不純物は被膜の性能を低下させる原因となる。

【0008】 第2の問題は放電空間が狭い領域に限ることである。一般に被膜を基材上に成膜する場合は広い面積に均一に成膜したいという要求がある。そのため

にはプラズマを広範囲に生成させねばならないが、大気圧での放電は粒子の平均自由行程が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下と短く、電子とイオンの空間中の衝突による再結合（放電再結合）が多くなり、場合にもよるが放電領域は通常は数mm以上に広がらなくなる。

【0009】第3の問題は反応速度が速すぎる点にある。即ち、イオン、ラジカル等の衝突確率を高めるために基体表面で被膜として成る前に空間中で反応してしまい、粉となって基体上に析出してしまうことである。

【010】

【問題を解決するための手段】本発明はこれらの課題を解決するために、アーケ放電空間をバージガスで包むように覆い、該アーケ放電空間と基体の間にバッタを生じるようなバイアスを印加し、さらに、プラズマにより活性化された原料粒子の基板への到達確率を均一にするため、バイアスによるスパッタの効果を均一にするため、放電部と基板間の距離を一定になるようにしたものである。また、放電部に遮蔽作用をすることによりプラズマ空間領域を削除し、被膜の均一性を向上させるものである。

【0011】本発明の被膜形成方法は大気圧で行うことによりコストの低減を計るものであり、操作装置を有しないことを特徴としている。また、本発明では大気圧下での放電の中でも特にアーケ放電を用いる。アーケ放電はプラズマ内の温度が数千Kと高いため、通常分解しないガスでも容易に分解する利点がある。そのため、未分離が原因の品質の低下がなく、製造速度も非常に高くなる。

【0012】放電空間に導入されるガスは被膜を形成する原料ガスと、ヘリウム、アルゴン等の不活性ガスよりも活性ガスよりも構成される。説明ガスはプラズマにより活性化された原料ガスと同様の衝突確率を減少させ、該原料ガスの空間中の反応を抑制する役割を持つ。また、不活性ガスは一般に電離圧が高いためプラズマの温度がより高くなる。特にヘリウムを用いた場合はその電離圧は最も高くなり、プラズマ内での未分離効率は最も良くなる。尚、説明ガスに対する原料ガス濃度は50%以下、好ましくは20%以下が良い。

【0013】原料ガスは形成される被膜の理屈により選択され、硬質炭素膜を形成する場合はメタン、エチレン、アセチレン、ベンゼン、メチルベンゼン等の活性化水素系ガス、及び4-塩化炭素、4-塩化炭素、クロロベンゼン、クロロベンゼン等のハログン化炭素、ハログン化炭化水素系ガス、エタノール、メタノール等アルコール類等炭素を含み、室温1気圧においてある程度の蒸気圧を有するものであれば原則的には何でもよい。但し、放電ガスの未反応分は大気中に放出されるのでアセチレン、ベンゼン等有毒物よりはメチルベンゼン、クロロベンゼン、エタノール等無害なものの方が望ましい。ま

た、一分子中の炭素原子の多いものほど反応速度が速いという傾向があるので、メタンよりはエチレン、エチレンよりはアセチレンの方が望ましく、ベンゼン等芳香族系分子がより望ましい。さらに、成膜速度の有利性は原料ガスにハログン系元素が含まれる場合大きくなる。これは、ハログン系元素例えばヨウ素が、触媒的に作用し、炭化水素分子の水素をHFの形で引き抜き、よって、炭化水素分子が活性化されやすくなるためである。ハログン系元素は4-塩化炭素、4-塩化炭素、クロロベンゼン、クロロベンゼン等の臭素化化合物として供給されても、主に3-塩化炭素、6-塩化炭素、6-塩化タングステン、臭素ガス等の状態で供給されてもよい。尚、原料ガス中に窒素、ボラン、リン等の1~IV族元素を含んだガスを添加すると、硬質炭素膜は若干の導電性を示すようになり、静電気対策に有用な被膜を得ることができる。例えば、エチレン、メチルベンゼン等炭化水素ガスに3-塩化炭素を添加すると成膜速度の高い、半絶縁体の(即ち静電容量の差された)硬質炭素膜を得ることができる。

また、原料ガス中に水素を混合すると硬質炭素膜中の未結合水素が水素がターミネートされ、また、未反応のs p、s p 2結合が水素の混入によりs p 3結合になり易く、そのため硬質炭素膜はより硬く、透明度も高くなる。

【0014】形成する被膜が活性珪素の場合には原料ガスとしてシラン、ジシラン等シラン系ガス及び窒素ガス、アンモニアガス等空隙形成を用いることができる。脱化珪素の場合にはシラン系ガス及び酸素、N₂O等を用いることができる。また、A₁、Ta、Ti、Zr、Hf、V、Nb、W等の金属の原料ガスとしてはメタル基、エチル基等を有した有機金属ガスを用いることが出来る。それら金属の脱化珪素としてはO₂、N₂O等、空隙化剤としてはN₂、アンモニア等、脱化剂としてはタン、エチレン等の炭化水素、CO₂等を用いることが出来る。ボラン源としてはジボラン、リン源としてはフッ素フィンが使える。タンクステン源として他のフッ化タンクステンのごときハログン化合物を用いることが出来る。ハログン系元素を用いることの反応速度が速くなり、有利である。

【0015】また、反応中の荷電粒子の発生を抑制する目的で希ガスの約1水素ガスを緩衝ガスとして原料ガスに混合することもできる。

【0016】これら原料ガスは調節器により1気圧より若干高く圧縮され、同様に調節された緩衝ガスと混合された後、反応空間に導入される。反応空間は中心に電極を印加する第一の電極とその外側に向心円柱に配置される接着電極で挟まれた空間である。該第一の電極と接地電極間に電界を加えると、まずグロー放電が発生し、更に電力を増加させるとアーケ放電に移行する。アーケ放電ではグロー放電に比べて電極間電圧は小さくなるが、これは電極での電子放出機構がグロー放電では二次電子

放出であるのに対しアーケ放電では熱電子放出であるため、放電の陽性に対する電極の電位差がアーケ放電では小さくなるからであり、一方電流はアーケ放電ではグロー放電に対し100倍以上大きくなることが出来る。即ち、膜原科ガスラジカルの主に発生する陽性部分への電力の投入はアーケ放電の方がより大きく、効率的に行うことができる。

【0017】アーケ放電の場合、電子放出機器は熱電子放出であるため、両電極の熱電子放出係数は大きい方が良い。温度が高いほど電子放出係数は大きくなるから、高温度でも安定なランプは、タンクル等の高輝度点滅、LaB₆等のホウ化金属、硫化物等電体等が有用である。また、前記高輝度点滅、ホウ化金属、硫化物等電体等の表面に電子放出係数の大きな物質、即ち仕事関数の小さなMgO、CaO等の物質をコーティングすることも可能である。

【0018】アーケ放電に印加する電圧は直流、交流どちらでも構わない。この場合はアーケ放電は連続放電となるが、パルスもしくは矩形波変調された高周波を印加すると時間的に放電形態の変化するパルス放電となる。デューティーが50%以下であると、アーケ放電開始初期のプラズマとアフターグローの影響が大きくなり、通常アーケ放電時とは違った性質を発生する。アーケ放電開始初期はプラズマのインピーダンスが高く、よって、空間中に掛かる電圧は高くなる。即ち、プラズマ中の電子1個当たりの得るエネルギーが大きい、電子温度は高くなる。この時プラズマ空間中に存在する原素ガスは効率よく励起される。次に、印加電圧が停止したときよりプラズマはアフターグローとなるが、この時、空間に印加される外部電界は存在せず、空間内に存在する内部電界のみとなる。この内部電界もアフターグロー中のイオンと電子の再結合により急速に消滅してしまう。連続アーケ放電では基体表面の微小な突部の電離集中により、選択的に成長が起こり、ビンホールやドアの原因となっていたのがアフターグロー放電においては基体表面の微小な突部への電離集中は起こらず、よって、ビンホールやドアのない高活性な被膜が形成される。即ち、パルスもしくは矩形波変調された高周波を用いると効率よく活性化されたクラスター等成膜前微細体が一塊に基体表面に付着するため、成膜速度の高い異常放電膜を得ることができる。また、パルス放電では電極が加熱されるまでのなだれ効率初期のみを選択的に利用することができるため電極の保護に対しても効果が生じる。尚、パルス周期はアフターグローの消滅する時間に等しい数ミリ秒程度が適当である。

【0019】本発明のアーケ放電空間の形状は最も簡単なもので同心円筒状とすることができる。前記外側に同心円状に配置される接地電極と前記中心部の第1電極間の隙間は5mm以下、好ましくは1mm以下とするのがよい。同心円筒状は例えて言えば充満度の如きのもので、

移動させなければ基体表面上に点状に被膜が形成される。よって広い面積の基体に被膜を均一に形成しようとすれば、基体もしくは被膜形成装置を移動させる必要がある。基体が平面の場合には2軸駆動装置(X-Yテーブル)を組み合わせればいい。更にあと1軸追加して(X-Y-Zテーブル)、コンピューター等で制御すれば任意の曲面に成膜することが可能である。

【0020】使用するバージガスとしては、非離化性の気体が使用される。例えば、窒素、アルゴン、ヘリウム、クリプトン等が代表的である。これらの気体の役目はアーケ放電領域と大気成分の遮蔽であり、大気成分の内、特に窒素と反応空洞を遮断し、これら大気成分がアーケ放電によって形成される被膜中に混入することを防止するものである。このバージガスの導入方法としてはアーケ放電領域を取り囲むように例えば前述の同心円状の被膜形成装置の場合では、外側電極を取り囲むようにその外側に導出用のノズルまたは導出口を開け、アーケ放電領域を取り囲むようにバージガスを導入する。この際、バージガスの量はアーケ放電空間内よりも相当多く導入され、かつバージガス自身が放電しないように、高めの圧力で導入することがよい。

【0021】従来大気圧アーケ放電の問題点である粉の発生は前記原体(クラスター)が基体表面に輸送される以前に、空間内で成長し、大きくなってしまったものである。これを防止するには空間中の反応速度を落とす、オゾン、ラジカル、膜前躯体等を被膜表面に積極的に輸送する、基板表面の反応速度を上げる、等の対策をこうじる必要がある。これら、対策の方法として磁場効果の利用、基板へのバイアルの印加がある。

【0022】大気圧アーケ放電によりできたアーケ放電界面ガスのプラズマ中の活性種を被膜形成基体まで確実に輸送するための工夫として、本発明では基体へのバイアル電界の印加とアーケ放電プラズマへの磁界の印加を行う。プラスマイナスに対して磁界を印加する手段としては種々の方法がある。例えば、アーケ放電装置に対抗した位置の被膜形成基体の背面に一般に知られている永久磁石を配置したり、アーケ放電装置のアーケ放電領域近傍にソレノイドコイルを設け磁界を印加すること、およびそれらの組み合せがある。いずれの場合にも、印加される磁界的方位は常にアーケ放電によりできたアーケ放電界面ガスのプラズマ中の活性種を被膜形成用基体まで確実に輸送するようこれからの磁場発生手段が設けられる。このプラスマイナスの磁場の印加は主として、スピンを持ったラジカル種、電子及びオゾン化した活性種を基体の被膜形成面にまで到達させる作用として効能する。これにより、基体表面付近の活性種の密度が高められる。磁場の強さは強い方が良く、200ガウス以上、好ましくは500ガウス以上が良い。

【0023】また、磁場の効果はラジカルの輸送だけでなく、プラズマの空間的な形態の制御に用いることも出

来る。これは、電子がサイクロotron運動によって磁束に沿って放電空間より引き出され、プラズマの電気的中性条件を満たすためにイオンも同時に引き出されることにより、磁束に沿ってプラズマが変形する事を利用する。即ち、収束するような磁場を形成すればプラズマは収束し、発散磁場を形成すればプラズマを広げることができる。また、ある方向に曲げるような磁場を形成すればプラズマを曲げることが出来る。これにより、直方体の角や凹部、凸部のコーナー等プラズマの入りにくい部位にも被膜を形成することが出来る。

【0024】一方、基体へのバイアス電界印加の方法としては、基体とアーケ放電電極間に直流または高周波の電圧によりバイアスを印加することがある。このバイアス電界によりプラズマ中のイオン活性度が基体側に引き寄せられ、基体付近では高エネルギーのイオンの密度が高められる。このイオンにより原料ガスがエネルギーを受取りラジカル種の密度が基体付近で高められることになる。

【0025】また、このバイアス電界により、イオンが基体に衝突する。この衝突によりイオンより基体にエネルギーが放出され、基体のごく表面に近い部分の温度が高くなり、被膜の密度との密着性が向上し、基体表面での調形底の反応が促進される。即ち、バイアス電界により基体に移動されたイオンによって、基体加熱と同じ効果を実現することができる。尚、バイアス電界は基体と放電電極間の距離が変化すると共に基体表面の効果は著しく変化する。また、放電空間で発生したラジカルの密度は放電空間から遠ざかる程低下するから、基体表面でのラジカル密度は基体と放電電極間の距離に強く影響され、成膜速度等が変化する。その為、基体と放電電極間の距離は常に一定に保たれる必要があり、よって距離制限装置及び距離制御機構が必要である。

【0026】バイアス電界の周波数はプラズマ中のイオン密度で決まるイオンプラズマ周波数よりも低い周波数であるが、イオンプラズマ周波数よりも低い周波数であればバイアス電界によりイオンは誘起し、その運動エネルギーを基板に伝わるからである。一般に1MHz以下が適当である。

【0027】これらの工夫により空間で発生したラジカルは基板表面に密度に輸送され、また、基板表面での反応は促進されるため、粉の少ない（即ちpinホールのない）緻密な被膜が高い製膜速度で製膜されることになる。

【0028】

【実施例1】本実施例では点状掩蔽と該掩蔽による被膜形成方法について述べる。図1に掩蔽面面積およびガス系、電気系の系統図を同時に示す。中心導体(1)、バージガスノズル(3)は同軸に配置され、中心導体(1)は絶縁支持体(4)に支持されている。バージガスノズル(3)は外側接地電極も兼ねている。中心導体

(1)はタンタル、バージガスノズル(3)はステンレスで、中心導体(1)、バージガスノズル(3)ともにプラズマとの接触面上には電子放出物質としてMgOとCaOの混合物質をコーティングされ、絶縁支持体(4)はアルミニウムで構成されている。バージガスノズル(3)は同軸円筒2重構造になっており、2重構造の間にバージガスを約1気圧で導入し、吹き出し口(6)よりバージガスを噴出させる。吹き出し口(6)は外周方向に吹き出すように外向きになっている。中心導体(1)とバージガスノズル(3)の間でアーケ放電が発生し、ラジカルを生成する。発生したラジカルは基板(7)の方向にガス流によって運ばれるが、本実施例では更にソレノイド(61)及び永久磁石(62)を各々絶縁外周及び基板ホルダー(70)裏側に配し、ラジカルを磁束に沿って基板(7)の方向に引き出している。中心導体(1)の外径は1mm、バージガスノズル(3)の内径は1.7mmである。また、アーケ放電空間の長さは20mmとした。基板(7)はポリカーボネートを用い、常磁性体であるステンレス製の基板ホルダー(70)の上に設置した。基板(7)は積極的に加熱していない。アーケ放電空間端から基板表面までの距離は1mmとした。

【0029】アーケ放電空間内に導入されるガスは原料ガスボンベ(11)より調圧器(21)により調圧され、ストップバルブ(31)を介して流量制御器(41)により流量を制御された原料ガスと、同様にヘリウムガスボンベ(12)より調圧器(22)により調圧され、ストップバルブ(32)を介して流量制御器(42)により流量を制御されたヘリウムガスが融合され、アーケ放電空間内に導入される。原料ガスボンベ(11)には水素ガスでバランスされた10%メタンガスが充填されている。ヘリウムと原料ガスの混合比は9:1とした（原料ガス1%）。ヘリウムと原料ガスの總流量は1000ccmである。

【0030】中心導体(1)に供給される電力はプロッキングコンデンサ(53)を介して高周波電源(51)より供給される。電源周波数は50kHz、実効投入電力は1000Wとした。また、本実施例の特徴であるバイアス電圧をバイアス電源(52)より高周波遮断コイル1(55)、高周波遮断コイル2(56)を介して印加した。バイアスコンデンサ(54)は高周波遮断コイル1(55)を通過した高周波電力を遮断し、バイアス電源(52)を保護する役割を担っている。本実施例では印加したバイアスは直流とし、電圧は基板ホルダーに対して-1000Vとした。

【0031】バージガスボンベ(13)より調圧器(23)により調圧され、ストップバルブ(33)を介して流量制御器(43)により流量を制御されてバージガスノズル(3)に供給される。本実施例ではバージガスは窒素を用いた。流量は1000ccmである。

【0032】前述のような装置と方法によりポリカーボネート基板上に硬質炭膜が形成された。被膜の成膜速度はアーカ放電領域開口部の直下で $1.0\mu\text{m}/\text{min}$ と大変高い値であったが、粉の発生は殆ど無く、ピンホールの少ない良質な膜であった。尚、微小押しこみ硬度計による硬度測定値は約 3000kgf/mm^2 であり、分光透過率測定における可視域での透過率は90%以上とほぼ透明に近いものであった。また、FT-IR、ラマン分光測定等によれば、s p₃結合とs p₂結合の比は1.6対1とダイヤモンドに近い構造を有していることが分かった。

【0033】尚、本実施例では被膜形成装置を移動させることはしなかったが、平面を等速度で走査されば、大面積の基板にも均一に被膜を形成できることは言うまでもない。

【0034】『比較例1』
【0035】本比較例では実施例1における磁場のない場合について述べる。成膜等の条件は磁場のないことを除き実施例1と同じである。この方法による形成された被膜は比較例1と比べて硬度測定値、透過率は殆ど変わらないものの、成膜速度は若干小さくなり、粉の発生が多く見られた。

【0036】『比較例2』
【0037】本比較例では実施例1におけるバイアスのない場合について述べる。成膜等の条件はバイアスのないことを除き実施例1と同じである。この方法による形成された被膜は比較例1と比べて硬度は減少し、透過率は向上した。また、粉の発生は『比較例1』同様多く見られた。成膜速度の変化は見られなかった。

【0038】『比較例3』
【0039】本比較例では実施例1におけるバージガスのない場合について述べる。成膜等の条件はバージガスのないことを除き実施例1と同じである。この方法による形成された被膜はアーカ放電領域開口部の直下に僅か

に粒状が形成されたのみで、成膜速度は10分の1程度に低下した。これは酸素の混入により外周部近傍の被膜がエッチングされたものと思われる。尚、硬度、透過率に変化は見られなかった。

【0040】

【実明の効果】大気圧においてヘリウムを主成分とするガスをアーカ放電せしめ、該ガス中に原料となるガス(液質炭素蒸の場合はメタン、水素等)を混合し、同時に該アーカ放電を均一に空素等でバージを行い、磁場とバイアス電圧を加えることにより、従来物の発生がなくした成膜速度が高かったのが、粉の発生もなく、成膜速度の高い良質の被膜を形成することが可能となつた。

【0041】また、実施例では述べなかつたが、凹部の存在する表面でも、その部分に特に強く磁場を作用させることにより、凹部の底や角においてもステップカバレッジのよい膜が形成できた。

【図面の簡単な説明】

【図1】同軸円筒被膜形成装置の断面図とガス及び電気系の系統図を示す。

【符号の説明】

- 1 中心導体
- 3 バージガスノズル
- 4 空氣充満体
- 5 ソレノイド磁石
- 6 永久磁石
- 11 原料ガスボンベ
- 12 ヘリウムボンベ
- 13 バージガスボンベ
- 51 高周波電源
- 52 バイアス電源
- 61 ソレノイド磁石
- 62 永久磁石
- 71 基板

(B)

特别平4-235283

[圖 1]

